

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-205674

(43)Date of publication of application : 22.07.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41J 2/01

(21)Application number : 2002-006624

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 15.01.2002

(72)Inventor : KOIKE KAZUYUKI  
KOBAYASHI TAKASHI

## (54) INK JET RECORDING SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet having high glossiness on its recording surface, excellent in ink absorbability, capable of obtaining a high density image of high resolving power, capable of stably holding an image without generating blur with the elapse of time in the case of long-time preservation under a high temperature and high humidity condition after printing, reduced in curling and excellent in printer feed properties.

SOLUTION: In the ink jet recording sheet constituted by providing a colorant receiving layer having a three-dimensional reticulated structure, which contains fine particles of an inorganic pigment, a water soluble resin, a crosslinking agent capable of crosslinking the water soluble resin and a basic organic cation mordant dye, on a support, the crosslinking agent comprises a compound of a Group IV element.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-205674

(P2003-205674A)

(43) 公開日 平成15年7月22日 (2003.7.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-6624(P2002-6624)

(22) 出願日 平成14年1月15日 (2002.1.15)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 小池 和幸

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 小林 孝史

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 記録面が高い光沢性を有し、インク吸収性に優れ高解像度で高濃度の画像が得られ、かつ印画後、高温高湿環境下に長時間保存された場合に経時にじみを生ずることなく安定に画像を保持でき、更にカールが少なくプリンター搬送性に優れたインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋させることができる架橋剤と、塩基性有機カチオン媒染剤とを含有する三次元網目構造の色材受容層が設けられてなるインクジェット記録用シートであって、前記架橋剤が、周期律表4族元素化合物であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋させることができる架橋剤と、塩基性有機カチオン媒染剤とを含有する三次元網目構造の色材受容層が設けられてなるインクジェット記録用シートであって、前記架橋剤が、周期律表4族元素化合物であることを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】 前記水溶性樹脂がポリビニルアルコールであり、かつ前記架橋剤がジルコニウム化合物であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項3】 前記無機顔料微粒子が、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の気相法シリカ微粒子であることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 前記塩基性有機カチオン媒染剤が、ポリアリルアミンであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項5】 前記架橋剤が、更にホウ素化合物を含有していることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項6】 前記色材受容層が、熱可塑性樹脂層の上に設けられていることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク、油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、熔融液状化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に適した被記録材に関し、詳しくは、インク受容性能に優れた記録シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、情報産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報システムに適した記録方法及び装置が開発され、各々実用化されている。前記記録方法の中で、インクジェット記録方法は、多種の記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的安価であること、コンパクトであること、静電性に優れること等の点から、オフィスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】また、近年のインクジェットプリンタの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきた。その一方、ハード（装置）の発展に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。前記インクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、

（1）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（2）インクドットの径が適正で均一であること（滲みのないこと）、（3）粒状性が良好であること、

（4）ドットの真円性が高いこと、（5）色濃度が高いこと、（6）彩度が高いこと（くすみのないこと）、

（7）印画部の耐光性、耐水性が良好なこと、（8）記録シートの白色度が高いこと、（9）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存での黄変着色や画像にじみが発生しないこと）、（10）変形しにくく、寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（11）ハード走行性が良好であること等が挙げられる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途としては、前記特性に加えて、光沢性、表面平滑性、銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

【0004】インクジェット記録に用いられる記録用シートとしては、例えば、特開昭55-51583号、同55-144172号、同55-150395号、同56-148582号、同56-148583号、同56-148584号、同56-148585号、同57-14091号、同57-38185号、同57-129778号、同57-129979号、同60-219084号、同60-245588号等の各公報に記載の、シリカ等の顔料と水溶性バインダーとを紙、プラスチックフィルム等の支持体上に塗布したものが知られている。しかしながら、これら提案の記録シートにおいては、いずれも光沢性が非常に低く、フォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【0005】特開平12-211235号公報には、気相法シリカと、ポリジアリルアミン誘導体の構成単位を有するカチオン性ポリマーを含有するインクジェット記録用シートが記載されているが、これも画像の印画濃度、鮮鋭性および光沢感が低い。さらに、特開平12-211241号公報には、気相法シリカを含有するpH1.0～4.5の水分散液を用いるインクジェット記録用塗布液が記載されているが、これも画像の印画濃度、鮮鋭性および光沢感が低く、さらには、記録用シートの表面にひび割れが発生してしまう。

【0006】気相法シリカをカチオン性ポリマーで分散した後に、PVAおよびPVAの硬化剤を添加した塗布液を塗布し、低温で乾燥する方法も提案されているが、塗布液が凝集しやすく、やはり画像の鮮鋭性や光沢感が不十分である。さらに、低湿度下で記録シートがカールし、プリンターでの走行不良が発生する場合もある。

【0007】一方、特開平6-032046号公報には、非晶質微粉シリカと、シラノール基を含むポリビニルアルコールと、ジルコニウム化合物とを主成分とするインクジェット記録用シート（水性インクジェット記録用紙）が提案されている。これらの記録用シートは、インクの吸収速度、画像の解像度、プリントの高速化の点である程度の要求特性を満たすものではあるが、光沢の点で劣りフォト光沢紙の用途としては不十分であった。

【0008】特開平10-309862号公報には、支

持体上に、ヒドロキシル基を有する親水性高分子、多価カルボン酸、必要に応じて周期律表4族元素化合物を含有する色材受容層（インク吸収層）が形成されたインクジェット記録用シート（水性インクジェット記録用紙）が提案されている。これらの記録用シートは、耐水性がある点である程度の要求特性を満たすものではあるが、インクの吸収速度が不十分で、経時にじみも発生した。

【0009】更に、特開平11-078220号公報には、支持体上に、低ケン化度のポリビニルアルコールに、ポリビニルピロリドン、カチオン性物質、シルコニウム化合物が添加された色材受容層（インク受容層）が形成されたインクジェット記録用シート（記録体）が提案されている。これらの記録用シートは、画像の解像度、耐水性がある点である程度の要求特性を満たすものではあるが、インクの吸収速度が不十分で、経時にじみも発生した。

【0010】前記のように、色材受容層が、ひび割れ等の発生がなく強固である一方、良好なインク吸収性を有し、経時でのにじみに優れ、その形成画像が高い耐光性を有するといったインク受容性能を確保しながら、かつ、印画時等に走行性不良の原因となるインカールが少ないインクジェット記録用シートは、未だ提供されていないのが現状である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、記録面が高い光沢性を有し、インク吸収性に優れ高解像度で高濃度の画像が得られ、かつ印画後、高温高湿環境下に長時間保存された場合に経時にじみを生ずることなく安定に画像を保持でき、更にカールが少なくプリンター搬送性に優れるインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、色材受容層に関し鋭意検討を重ねた結果、気相法シリカ微粒子等の無機微粒子と、ポリビニルアルコール等の水溶性樹脂と、架橋剤としてシルコニウム化合物等の周期律表4族元素化合物と、塩基性有機カチオン媒染剤とを含有する色材受容層を形成することにより、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は、

【0013】<1> 支持体上に、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋させることができる架橋剤と、塩基性有機カチオン媒染剤とを含有する三次元網目構造の色材受容層が設けられてなるインクジェット記録用シートであって、前記架橋剤が、周期律表4族元素化合物であることを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0014】<2> 前記水溶性樹脂がポリビニルアルコールであり、かつ前記架橋剤がシルコニウム化合物であることを特徴とする<1>に記載のインクジェット記

録用シートである。

【0015】<3> 前記無機顔料微粒子が、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の気相法シリカ微粒子であることを特徴とする<1>又は<2>に記載のインクジェット記録用シートである。

【0016】<4> 前記塩基性有機カチオン媒染剤が、ポリアリルアミンであることを特徴とする<1>～<3>のいずれか1に記載のインクジェット記録用シートである。

10 【0017】<5> 前記架橋剤が、更にホウ素化合物を含有していることを特徴とする<1>～<4>いずれか1に記載のインクジェット記録用シートである。

【0018】<6> 前記色材受容層が、熱可塑性樹脂層の上に設けられていることを特徴とする<1>～<5>のいずれか1に記載のインクジェット記録用シート。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に、三次元網目構造であり、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋させることができる架橋剤と、塩基性有機カチオン媒染剤とを含有する色材受容層が設けられてなり、前記架橋剤が、周期律表4族元素化合物であることを特徴とする。以下、本発明における色材受容層について説明する。

【0020】<色材受容層>本発明における色材受容層は、三次元網目構造であり、無機顔料微粒子と、水溶性樹脂と、該水溶性樹脂を架橋させることができる架橋剤として周期律表4族元素化合物と、塩基性有機カチオン媒染剤とを少なくとも含有し、必要に応じて、耐光性向上剤等の他の成分を含んでいてもよい。

30 【0021】（無機顔料微粒子）無機顔料微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ベーマイト、擬ベーマイト等を挙げることができる。中でも、シリカ微粒子が好ましい。

【0022】更に、本発明におけるシリカ微粒子は、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の気相法シリカ微粒子（以下、単に「高比表面積気相法シリカ微粒子」という場合がある。）がより好ましい。前記BET法とは、「日本アエロジル（株）技術資料No. 10」の2、2項等に記載の、一次粒径の平均径を測定するための方法である。本発明におけるシリカ微粒子は、前記BET法を用いて算出した比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが好ましく、より好ましくは $220\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、さらに好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

【0023】シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法粒子と乾式法（気相法）粒子とに大別される。前記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成

し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ微粒子」とは当該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。

【0024】前記気相法シリカ微粒子は、前記含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5〜8個/nm<sup>2</sup>で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカ微粒子の場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2〜3個/nm<sup>2</sup>であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0025】前記高比表面積気相法シリカ微粒子は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率がよく、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をおこなえば色材受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHP等透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0026】前記高比表面積気相法シリカ微粒子の平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下がさらに好ましく、10nm以下が特に好ましく、3〜10nmが最も好ましい。前記気相法シリカ微粒子は、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が30nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

【0027】また、本発明は、含水シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、ペーナイト、擬ペーナイト等の他の無機顔料微粒子を前記高比表面積気相法シリカ微粒子と併用することも好ましい。該他の無機顔料微粒子と前記気相法シリカ微粒子とを併用する場合、全無機顔料微粒子中、気相法シリカ微粒子の含有量は、90質量%以上が好ましく、95質量%以上がさらに好ましい。

【0028】（水溶性樹脂）本発明における水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシル基を有する樹脂等であり、ポリビニルアルコール（PVA）、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変

性ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、セルロース系樹脂〔メチルセルロース（MC）、エチルセルロース（EC）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）等〕、キチン類、キトサン類、デンプン；エーテル結合を有する樹脂であるポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリプロピレンオキサイド（PPO）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリビニルエーテル（PVE）；アミド基又はアミド結合を有する樹脂であるポリアクリルアミド（PAA）、ポリビニルピロリドン（PVP）等が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシル基を有する、ポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類を挙げることができる。本発明における水溶性樹脂としては、PVAが好ましく、中でも、酸化度70〜99%のPVAがより好ましく、酸化度88〜99%のPVAが最も好ましい。

【0029】また、前記PVAは、その構造単位に水酸基を有するが、前記無機顔料微粒子としてシリカ微粒子を用いた場合、この水酸基とシリカ微粒子表面のシラノール基が水素結合を形成して、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造を形成しやすくする。該三次元網目構造の形成により、空隙率の高い多孔質構造の色材受容層を形成しうると考えられる。このようにして得た多孔質の色材受容層は、インクジェット記録において、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク染みのない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0030】前記水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、9〜40質量%が好ましく、12〜33質量%がより好ましい。前記含有量が、9質量%未満であると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることがあり、40質量%を超えると、空隙が樹脂により塞がれ易くなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。

【0031】また、無機顔料微粒子（好ましくは高比表面積気相法シリカ微粒子；i）と水溶性樹脂（p）との含有比〔PB比（i：p）、水溶性樹脂1質量部に対する無機顔料微粒子の質量〕は、色材受容層の膜構造にも大きな影響を与える。即ち、PB比が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積（単位質量当り）が大きくなる。具体的には、前記PB比（i：p）としては、1.5：1〜10：1が好ましい。前記PB比が10：1を超える、即ち、PB比が大きくなりすぎると、膜強度が低下し、乾燥時にひび割れを生じやすくなることがあり、1.5：1未満、即ちPB比が小さすぎると、空隙が樹脂により塞がれ易くなる結果、空隙率が減少してインク吸収性が低下することがある。

【0032】インクジェットプリンタの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、

色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。更にシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れ、剥がれ等を防止する上でも色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。この場合、前記PB比としては5:1以下が好ましく、インクジェットプリンターで高速インク吸収性をも確保する観点からは、2:1以上であることが好ましい。

【0033】例えば、平均一次粒子径が20nm以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とをPB比2:1~5:1で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を鎖単位とする三次元網目構造が形成され、平均細孔径が30nm以下、空隙率が50%以上、細孔比容積0.5ml/g以上、比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0034】前記無機顔料微粒子と前記水溶性樹脂とは、それぞれ単一素材でもよいし、複数の素材の混合系であってもよい。

【0035】(架橋剤)本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、水溶性樹脂を含む塗布層に、架橋剤が含有され、該架橋剤により前記水溶性樹脂が架橋反応により硬化した層である。前記架橋剤は、無機顔料微粒子と水溶性樹脂とを少なくとも含有し、前記多孔質構造の色材受容層を形成する塗布液(以下、単に「色材受容層用塗布液」という場合がある。)に含有することが好ましく、また後述する塩基性有機カチオン性媒染剤(以下、単に「カチオン性媒染剤」という場合がある。)を含有する溶液に添加し付与することも可能である。上述の架橋剤を添加したカチオン性媒染剤を含有する溶液(以下、単に「架橋剤媒染剤混合溶液」という場合がある。)を用いて架橋剤を付与する場合は、色材受容層用塗布液が塗布されるのと同時に、あるいは色材受容層用塗布液を塗布して形成された塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に、行われることが好ましい。この操作により、塗布層が乾燥する間に発生するひび割れの発生を効果的に防止することができる。即ち、前記色材受容層用塗布液が塗布されたと同時に、あるいは塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に架橋剤媒染剤混合溶液が塗布層内に浸透し、塗布層内の水溶性樹脂と速やかに反応し、水溶性樹脂をゲル化(硬化)させることにより、塗布層の膜強度を即時に大幅に向上させる。

【0036】本発明において架橋剤は、周期律表4族元素化合物であることを特徴とする。周期律表4族元素としては、チタニウム、ジルコニウム、ハフニウム等が挙げられ、この中でもジルコニウムが好ましい。周期律表4族元素化合物は、水に完全に溶解又はコロイド状に分散可能な水溶性である。周期律表4族元素化合物のうち水溶性化合物には、酸化物(複酸化物、酸素酸塩を含む)、ハロゲン化物、有機酸塩、無機酸塩、錯体等が含まれる。ジルコニウム等の周期律表4族元素の原子価

は、特に制限されないが、通常、2価、3価、特に4価である。これらの化合物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0037】前記酸化物としては、例えば、ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O、ZrO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O、ジルコン酸およびこれらに対応するチタン酸化物(TiO<sub>2</sub>、チタン酸等)、ハフニウム酸化物等が挙げられ、複酸化物または酸素酸塩としては、例えば、M<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>、M<sub>4</sub>ZrO<sub>3</sub>(Mはアルカリ金属等)、およびこれらに対応するチタンやハフニウムの複酸化物や酸素酸塩等が挙げられる。前記ハロゲン化物としては、例えば、ZrCl<sub>4</sub>、ZrBr<sub>4</sub>、ZrI<sub>4</sub>、ZrCl<sub>3</sub>、ZrBr<sub>3</sub>、ZrI<sub>3</sub>、ZrCl<sub>2</sub>、ZrBr<sub>2</sub>、ZrI<sub>2</sub>、ハロゲン化ジルコニル(ZrOCl<sub>2</sub>、Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>等)、およびこれらに対応するチタンのハロゲン化物(TiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>3</sub>、TiOCl<sub>2</sub>等)やハフニウムのハロゲン化物等が例示できる。

【0038】前記有機酸塩としては、例えば、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、ジルコニル酢酸、シュウ酸ジルコニウム、酒石酸ジルコニウム、安息香酸ジルコニウム、およびこれらに対応するチタンやハフニウムの有機酸塩等が挙げられ、前記無機酸塩としては、例えば、硝酸ジルコニウム、ジルコニル硝酸、硫酸ジルコニウム、ジルコニル硫酸、リン酸ジルコニウム、ジルコニルリン酸、およびこれらに対応するチタンの無機酸塩(硫酸チタン、オキシ硫酸チタン等)やハフニウムの無機酸塩等が挙げられる。

【0039】前記錯体としては、配位子(OH、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、有機酸、アセチルアセトナト、ハロゲン原子、CO、CN、H<sub>2</sub>O(アコ)、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、窒素含有化合物等)を含む種々の錯体、例えば、オキサラート錯体等であってもよい。錯体としては、例えば、ジルコニウムアセチルアセトナト錯体(Zr(acac)<sub>3</sub>等)、ジルコニルアセチルアセトナト錯体(ZrO(acac)<sub>2</sub>等)、チタンアセチルアセトナト錯体(Ti(acac)<sub>3</sub>等)、チタニルアセチルアセトナト錯体(TiO(acac)<sub>2</sub>等)等が例示できる。

【0040】また、本発明における架橋剤としては、既述の周期律表4族元素化合物の他にも色材受容層に用いられる水溶性樹脂との関係で好適な公知の架橋剤を適宜選択し併用させてもよい。前記併用できる公知の架橋剤としては、架橋反応が迅速である点から、ホウ素化合物が好ましく、例えば、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩(例えば、オルトホウ酸塩、InBO<sub>3</sub>、ScBO<sub>3</sub>、YBO<sub>3</sub>、LaBO<sub>3</sub>、Mg<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Co<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、二ホウ酸塩(例えば、Mg<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Co<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)、メタホウ酸塩(例えば、LiBO<sub>2</sub>、Ca(BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、NaBO<sub>2</sub>、KBO<sub>2</sub>)、四ホウ酸塩(例えば、Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)、五ホウ酸塩(例えば、KB<sub>5</sub>O<sub>9</sub>·4H

$\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_3\text{O}_5$ ）等が挙げられ、その他にもグリオキザール、メラミン・ホルムアルデヒド（例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート、エポキシ樹脂等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こす点で、硼砂、ホウ酸、ホウ酸塩がより好ましく、ホウ酸が最も好ましい。

【0041】また、前記水溶性樹脂としてゼラチンを用いる場合には、ゼラチンの硬膜剤として知られている下記化合物を、既述の周期律表4族元素化合物と併用して用いることもできる。例えば、ホルムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホン-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホンアセタミド）、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；

【0042】1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載のカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウム、酢酸クロム等である。

【0043】本発明における水溶性樹脂と架橋剤との組み合わせとしては、PVA（水溶性樹脂）と、ジルコニウム化合物（架橋剤）との組み合わせが好ましい。また、PVA（水溶性樹脂）と、ジルコニウム化合物及びホウ素化合物の混合物（架橋剤）との組み合わせも好ましい。色材受容層用塗布液が、無機顔料微粒子、水溶性樹脂と共に架橋剤を含有する場合、色材受容層用塗布液中の架橋剤の含有量は、質量比で前記水溶性樹脂1に対し、0.1～5.0であることが好ましく、0.2～3.0がより好ましい。

【0044】一方、架橋剤を架橋剤媒染剤混合溶液として付与する場合、架橋剤は水及び／又は有機溶剤に溶解して用いられる。この場合の架橋剤媒染剤混合溶液における架橋剤の濃度としては、0.05～10質量%が好ましく、0.1～7質量%が特に好ましい。また、架橋

剤として周期律表4族元素化合物にホウ素化合物等の公知の架橋剤を併用した場合、前記公知の架橋剤の周期律表4族元素化合物に対する割合は、質量比で周期律表4族元素化合物1に対して、0.1～5.0が好ましく、0.5～3.0がより好ましい。

【0045】前記架橋剤媒染剤混合溶液における溶媒としては、一般に水が使用され、該水と混和性の有機溶媒を含む水系混合溶媒であってもよい。前記有機溶剤としては、架橋剤が溶解するものであれば任意に使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、グリセリン等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；トルエン等の芳香族溶剤；テトラヒドロフラン等のエーテル、及びジクロロメタン等のハロゲン化炭素系溶剤等を挙げることができる。

【0046】（塩基性有機カチオン媒染剤）本発明においては、形成画像の耐水性、耐経時ニジミの更なる向上を図るために、色材受容層に塩基性有機カチオン媒染剤が含有される。前記カチオン性媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用し色材を安定化し、耐水性や経時ニジミを向上させることができる。

【0047】しかし、カチオン性媒染剤を直接色材受容層を形成するための塗布液に添加すると、シリカ等の、アニオン電荷を有する無機顔料微粒子との間で凝集を生ずる懸念を生ずる場合があるが、それぞれを独立した溶液として調製し塗布する方法を利用すれば、無機顔料微粒子の凝集を懸念する必要もない。よって、本発明においては、無機顔料微粒子を含む溶液（色材受容層用塗布液）とは別に、媒染剤を含有する溶液を調製して用いることが好ましく、既述の通りさらに架橋剤を添加し、架橋剤媒染剤混合溶液を調製して用いることも可能である。

【0048】カチオン性媒染剤としては第1級～第3級アミノ基及びその塩、あるいは第4級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。前記ポリマー媒染剤としては、下記塩基を有するモノマーの単独重合体や、該モノマーと他のモノマーとの共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。本発明におけるカチオン性媒染剤としては、ポリビニルアミン、ポリアリルアミンが好ましく、ポリアリルアミンがより好ましい。

【0049】前記モノマーとしては、例えば、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチル-m-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル

-N-メチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-プロピル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-n-オクチル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-(4-メチル)ベンジル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-フェニル-N-p-ビニルベンジルアンモニウムクロライド、

【0050】トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチル-p-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチル-m-ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N,N,N-トリエチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-2-(3-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-N-2-(4-ビニルフェニル)エチルアンモニウムアセテート、

【0051】N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

【0052】中でも、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルオキシ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムク

ロライド、トリエチル-2-(メタクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリエチル-2-(アクリロイルアミノ)エチルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(メタクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、【0053】N,N-ジメチル-N-エチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチル-N-エチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムブロマイド、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムスルホネート、トリメチル-3-(アクリロイルアミノ)プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニル-2-メチルイミダゾール等も挙げられる。

【0054】前記ポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー、水分散性のラテックス粒子いずれの形で也可以使用することができる。

【0055】更に、ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル-β-ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレニミン、ポリアリルアミン、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアミド-ポリアミン樹脂、カチオン化でんぶん、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩重合物、ポリアミジン、ポリビニルアミン等も好ましいものとして挙げることができる。

【0056】前記ポリマー媒染剤の分子量としては、1000~20000程度が好ましい。該分子量が1000未満であると、形成した色材受容層の耐水性が不十分となることがあり、20000を超えると、粘度が高くなりハンドリング適性が低下することがある。

【0057】一方、前記非ポリマー性の媒染剤としては、炭素原子数の総和が12以上、好ましくは18以上の第4級アンモニウム塩基を有する化合物が好適に用いられる。

【0058】前記カチオン性媒染剤の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、0.5~25.0質量%が好ましく、1.0~15.0質量%がより好ましい。前記含有量が、0.5質量%未満であると、十分な耐水性が得られないことがあり、25.0質量%を超



えると、インク吸収性が悪化することがある。

【0059】(他の成分)本発明における色材受容層は、主として既述の無機顔料微粒子、水溶性樹脂、架橋剤、カチオン媒染剤とからなるが、その他必要に応じて、下記成分を含んでいてもよい。色材の劣化を抑制する目的で、各種の紫外線吸収剤、酸化防止剤、一重項酸素クエンチャー等を含んでいてもよい。前記紫外線吸収剤としては、桂皮酸誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾトリアゾールフェノール誘導体等が挙げられる。例えば、 $\alpha$ -シアノフェニル桂皮酸ブチル、 $o$ -ベンゾトリアゾールフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール- $p$ -クロロフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール-2,4-ジ- $t$ -ブチルフェノール、 $o$ -ベンゾトリアゾール-2,4-ジ- $t$ -オクチルフェノール等が挙げられる。ヒンダートフェノール化合物も紫外線吸収剤として使用でき、具体的には少なくとも2位又は6位のうち1ヶ所以上が分岐アルキル基で置換されたフェノール誘導体が好ましい。

【0060】また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキサリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等も使用できる。例えば、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号等に記載されている。

【0061】蛍光増白剤も紫外線吸収剤として使用でき、例えば、クマリン系蛍光増白剤等が挙げられる。具体的には、特公昭45-4699号、同54-5324号等に記載されている。

【0062】前記酸化防止剤としては、ヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同309402号公報、同310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同62-262047号公報、同63-0511

74号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同66-88381号公報、同63-113536号公報、

【0063】同63-163351号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、特開平2-262654号公報、同2-71262号公報、同3-121449号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-61166号公報、同5-119449号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-43295号公報、同48-33212号公報、米国特許第4814262号、同第4980275号公報等に記載のものが挙げられる。

【0064】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2,2,4-トリメチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0065】前記耐光性向上剤は、単独でも2種以上を併用してもよい。この耐光性向上剤は、水溶性化、分散、エマルジョン化してもよく、マイクロカプセル中に含ませることもできる。前記耐光性向上剤の添加量としては、色材受容層用塗布液の0.01~10質量%が好ましい。

【0066】また、無機顔料微粒子の分散性を高める目的で、各種無機塩類、pH調整剤として酸やアルカリ等を含んでいてもよい。更に、塗布適性や表面品質を高める目的で各種の界面活性剤を、表面の摩擦帯電や剥離帯電を抑制する目的で、イオン導電性を持つ界面活性剤や電子導電性を持つ金属酸化物微粒子を、表面の摩擦特性を低減する目的で各種のマット剤を含んでいてもよい。

【0067】〈支持体〉前記支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体または高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。本発明においてはポリエチレン等の熱可塑性樹脂により被覆されている原紙からなる紙支持体やPETフィルム等の透明フィルムを用いることが特に好ましい。

【0068】前記透明支持体に使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで用いられる時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、ポリエチレンテレフタレートは特に好ましい。前記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～200  $\mu\text{m}$  が好ましい。

【0069】高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。前記光沢度は、JIS P-8142（紙および板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0070】例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるRC紙、バライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、前記各種紙支持体、前記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体が挙げられる。更に、白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。

【0071】前記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～300  $\mu\text{m}$  が好ましい。

【0072】また、前記支持体には、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0073】次に、前記紙支持体に用いられる原紙について詳述する。前記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。前記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSPおよび／またはLDPの比率として

は、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0074】前記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有用である。

【0075】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

【0076】抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で200～500 mlが好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ算分の質量%との和が30～70%であることが好ましい。なお、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0077】原紙の坪量としては、30～250 gが好ましく、特に50～200 gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250  $\mu\text{m}$  が好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。原紙密度は0.7～1.2 g/ $\text{cm}^3$ （JIS P-8118）が一般的である。更に、原紙剛度としては、JIS P-8143に規定される条件で20～200 gが好ましい。

【0078】原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、前記原紙に添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、5～9であることが好ましい。

【0079】本発明における原紙は、表面および裏面が熱可塑性樹脂で被覆されていることが好ましく、前記熱可塑性樹脂の中でもポリエチレンが好ましい。該ポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン（LDPE）および／または高密度のポリエチレン（HDPE）であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0080】特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをポリエチレン中に添加し、不透明度および白色度を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね3～20質量%が好ましく、4～13質量%がより好ましい。

【0081】ポリエチレン被覆紙は、光沢紙として用いることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に熔融押し出しによりコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印画紙で得られるようなマット

面や絹目面を形成したものも使用できる。

【0082】以上のように、本発明によれば、他のインク性能を低下させることなく、画像の印画濃度、鮮鋭性および光沢感を向上させ、さらに、カールの発生を抑制することができる。しかも、本発明における色材受容層が無機顔料微粒子を含んで三次元網目構造（好ましくは空隙率50～80%）を有しているので、良好なインク吸収性を示し高解像度な画像が形成できると共に、高温高湿環境下での経時ニジミも抑制され、優れたインク受容性能をも同時に確保することができる。

【0083】（インクジェット記録用シートの作製）本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、色材受容層用塗布液として無機顔料微粒子、水溶性樹脂と共に架橋剤を含む溶液を支持体上に塗布し、更に該色材受容層用塗布液上に媒染剤を少なくとも含み架橋剤を含まない溶液（以下、単に「媒染剤溶液」という場合がある。）を付与する方法、または、色材受容層用塗布液として無機顔料微粒子および水溶性樹脂を含む溶液を支持体上に塗布し、更に該色材受容層用塗布液上に架橋剤媒染剤混合溶液を付与する方法により作製することが好ましい。また、本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、色材受容層用塗布液と、媒染剤溶液或いは架橋剤媒染剤混合溶液とを、架橋剤と反応しない材料からなるバリアー液（但し、架橋剤を含む溶液若しくはバリアー液の少なくとも一方に媒染剤を含有させる。）を挟んだ状態で支持体上に同時塗布し、硬化させることにより得ることもできる。

【0084】上述のように、本発明においては、媒染剤溶液或いは架橋剤媒染剤混合溶液と、無機顔料微粒子を含む色材受容層用塗布液とをそれぞれを独立に調製する。即ち、前記媒染剤溶液を色材受容層用塗布液に添加すると、前記媒染剤はカチオン性であるので、シリカ等の、表面にアニオン電荷を持つ無機顔料微粒子との共存下では凝集を生ずる場合があるが、媒染剤溶液或いは架橋剤媒染剤混合溶液と、色材受容層用塗布液とをそれぞれを独立に調製し、個々に塗布する方法を採用すれば、無機顔料微粒子の凝集を考慮する必要がなく、媒染剤の選択範囲が広がる。

【0085】本発明において、色材受容層用塗布液は、例えば以下のようにして調製できる。即ち、平均一次粒子径20nm以下のシリカ微粒子を水中に添加して（例えば、10～20質量%）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、クレアミックス（エム・テクニク（株）製））を用いて、例えば10000rpm（好ましくは5000～20000rpm）の高速回転の条件で20分間（好ましくは10～30分間）分散させた後、PVA等の水溶性樹脂水溶液（例えば、シリカの1/3程度の質量の水溶性樹脂となるように）を加え、更に前記と同じ回転条件で分散を行うことにより調製することができる。得られた塗布液は均一ゾルであり、これを下記塗

布方法で支持体上に塗布形成することにより、三次元網目構造を有する多孔質性色材受容層を形成することができる。前記色材受容層用塗布液には、必要に応じて、更に界面活性剤、pH調整剤、帯電防止剤等を添加することもできる。

【0086】色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコータ、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法により行うことができる。

【0087】本発明においては、既述の方法により水溶性樹脂と架橋剤とを共存させることにより、架橋反応により硬化された色材受容層を得ることができる。前記媒染剤溶液或いは架橋剤媒染剤混合溶液は、色材受容層用塗布液を塗布し塗布層を形成した後、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示している間に、前記媒染剤溶液或いは架橋剤媒染剤混合溶液を導入することにより好ましく製造される。

【0088】前記「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤の含有量が時間に比例して減少する現象である恒率乾燥速度を示す。該恒率乾燥速度を示す時間については、化学工学便覧（p.707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0089】前記の通り、色材受容層用塗布液の塗布後、その塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、該乾燥は一般に40～180℃で0.5～10分間（好ましくは、0.5～5分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが前記範囲が適当である。

【0090】前記塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては、①媒染剤溶液或いは架橋剤媒染剤混合溶液を塗布層上に更に塗布する方法、②スプレー等の方法により噴霧する方法、③媒染剤溶液或いは架橋剤媒染剤混合溶液中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0091】前記方法①において、媒染剤溶液或いは架橋剤媒染剤混合溶液を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコータ、エクストルージョンダイコータ、エアードクターコーター、ブレードコータ、ロッドコータ、ナイフコータ、スクイズコータ、リバースロールコータ、バーコータ等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータ、バーコータ等のように、既に形成されている塗布層にコータが直接接しない方法を利用することが好ましい。

【0092】色材受容層上に付与する、媒染剤溶液ある

いは架橋剤媒染剤混合溶液の塗布量としては、媒染剤換算で0.05～5.0g/m<sup>2</sup>が一般的であり、0.1～2.0g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0093】前記媒染剤溶液あるいは架橋剤媒染剤混合溶液の付与後は、一般に40～180℃で0.5～30分間加熱され、乾燥及び硬化が行われる。中でも、40～150℃で1～20分間加熱することが好ましい。本発明においては、40～80℃での加熱を2～10分間行うことが好ましい。

【0094】また、前記媒染剤溶液あるいは架橋剤媒染剤混合溶液は、色材受容層用塗布液を塗布すると同時に付与してもよい。この場合、色材受容層用塗布液及び媒染剤溶液あるいは架橋剤媒染剤混合溶液を、該色材受容層用塗布液が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0095】前記同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコータ、カーテンフローコータを用いた塗布方法により行うことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40～150℃で0.5～30分間加熱することにより行われ、好ましくは、40～100℃で0.5～20分間加熱することにより行われる。本発明においては、40～80℃での加熱を3～15分間行うことが好ましい。

【0096】前記同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコータにより行った場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコータの吐出口付近で、即ち、支持体上に移る前に重層形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコータの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、前記のように同時塗布する際は、色材受容層用塗布液及び、媒染剤溶液あるいは架橋剤媒染剤混合溶液の塗布と共に、更に架橋剤と反応しない材料からなるバリアー層液（中間層液）を前記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0097】前記バリアー層液は、架橋剤と反応せず液膜を形成できるものであれば、特に制限なく選択できる。例えば、架橋剤と反応しない水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。前記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。

【0098】支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレン

ダ等を用い、加熱加圧下にローラニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が少ない条件を設定して行う必要がある。

【0099】カレンダー処理を行う場合のローラ温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のローラ間の線圧としては、50～400kg/cmが好ましく、100～200kg/cmがより好ましい。

【0100】前記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8nL/mm<sup>2</sup>で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～50μmが好ましい。

【0101】また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030μmが好ましく、0.01～0.025μmがより好ましい。前記空隙率及び細孔径メジアン径は、水銀ポロシメーター（商品名：ポアサイザー9320-PC2、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

【0102】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることがより好ましい。前記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0103】支持体上には、色材受容層と支持体との間の接着性を高めたり、電気抵抗を調整する等の目的で、下塗層を設けてもよい。尚、色材受容層は、支持体の片面のみに設けてもよいし、カール等の変形を抑制する等の目的で、支持体の両面に設けてもよい。OHP等で用いる場合であって、色材受容層を支持体の片面のみに設ける場合は、その反対側の表面、あるいはその両面に、光透過性を高める目的で反射防止膜を設けることもできる。

【0104】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、全て「質量部」及び「質量%」を表す。

【0105】（実施例1）

—支持体の作製—

LBKP100部からなる木材パルプをダブルディスク

リファイナーによりカナディアンフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエビクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもバルブに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により秤量し170g/m<sup>2</sup>の原紙を抄造した。

【0106】前記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤(Whitex BB、住友化学工業(株)製)を0.04%添加し、これを絶乾質量換算で0.5g/m<sup>2</sup>となるように前記原紙に含浸させ、乾燥した後、さらにカレンダー処理を施して密度1.05に調整された基紙を得た。

【0107】得られた基紙のワイヤー面(この面を「裏面」と呼ぶ)側にコロナ放電処理を行った後、熔融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ23μmとなるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した(以下、樹脂層面を「裏面」と称する。)。この裏面側の樹脂層にさらにコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム(アルミナゾル100、日産化学工業(株)製)と二酸化ケイ素(スノーテックスO、日産化学工業(株)製)とを1:2の比(質量比)で水に分散した分散液を、乾燥質量が0.2g/\*

〔色材受容層塗布液Aの組成〕

- ①シリカ微粒子(無機顔料微粒子) . . . 9.0部  
(BET法による比表面積:300m<sup>2</sup>/g、商品名:QS-30、(株)トクヤマ製)
- ②イオン交換水 . . . 60.95部
- ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド . . . 0.75部  
(商品名:PAS-M-1、重量平均分子量:20000、日東紡(株)製、固形分濃度:60%)
- ④PVA7%水溶液(水溶性樹脂) . . . 28.0部  
(PVA124、(株)クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400)
- ⑤エマルゲン109P 10%水溶液 . . . 1.0部  
(花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)
- ⑥ジェチレングリコールモノブチルエーテル . . . 0.30部

【0111】〔架橋剤媒染剤混合溶液Aの組成〕下記組 ※液A)を調製した。

成の架橋剤および媒染剤を含む液(架橋剤媒染剤混合溶※

- ①乳酸チタン . . . 7.1部  
(商品名:オルガチックスTC315 42%水溶液、松本製薬工業(株)製)
- ②イオン交換水 . . . 68.9部
- ③ポリアリルアミン(10%)水溶液 . . . 20部  
(PAA-10C、日東紡(株)製、重量平均分子量:15000)
- ④エマルゲン109P 10%水溶液 . . . 4部  
(花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)

【0112】-インクジェット記録用シートの作製-

前記色材受容層用塗布液Aを、前記支持体の表面にエクストルージョンダイコーターを用いて180g/m<sup>2</sup>の塗布量で塗布し(塗布工程)、熱風乾燥機にて80℃

\*m<sup>2</sup>となるように塗布した。

【0108】更に、前記裏面に樹脂層が形成された基紙のフェルト面(この面を「表面」と呼ぶ)側にコロナ放電処理を行った後、アナターゼ型二酸化チタン10%、微量の群青、及び蛍光増白剤(ホワイテフローPSN:住友化学工業製)0.01%(対ポリエチレン)を含有したMFR(メルトフローレート、JIS K 7210に記載の方法により測定、試験温度:190℃、試験荷重2.16Kg)が3.8の低密度ポリエチレンを、熔融押出機を用いて厚さ24μmとなるようにコーティングし、光沢性の熱可塑性樹脂層を形成した。このようにして、原紙の表裏にそれぞれ樹脂層が形成された支持体Aを作製した。

【0109】-色材受容層用塗布液の調製-

イオン交換水にシリカ微粒子を混合し、ジアリルモノメチルアンモニウムクロライドを更に混合し、ナノマイザーLA31(ナノマイザー(株)製)を用いて、5000Pa(500kg/m<sup>2</sup>)の圧力で2回処理を行った後、60分間攪拌を行い、更に下記ケン化度のPVAの7%水溶液を攪拌しながら加え、pH3.5である下記組成の色材受容層用塗布液Aを調製した。

【0110】

(風速3~8m/sec)で塗布層の固形分濃度が20%になるまで乾燥させた。塗布層は、この期間恒率乾燥速度を示した。その直後、前記架橋剤媒染剤混合溶液Aに30秒浸漬して該塗布層上にその20g/m<sup>2</sup>を付着

させ（架橋剤媒染剤混合溶液Aを付与する工程）、更に80℃下で10分間乾燥させた（乾燥工程）。これにより、支持体の表面に、乾燥膜厚32μmの色材受容層が設けられた、本発明のインクジェット記録用シート（1）を作製した。

【0113】（実施例2）実施例1で用いた色材受容層\*

〔色材受容層用塗布液Bの組成〕

- ①シリカ微粒子（無機顔料微粒子）・・・9.0部  
（BET法による比表面積：300m<sup>2</sup>/g、商品名：QS-30、  
（株）トクヤマ製）
- ②イオン交換水・・・57.35部
- ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド・・・0.75部  
（商品名：PAS-M-1、重量平均分子量：20000、  
日東紡（株）製、固形分濃度：60%）
- ④乳酸チタン・・・3.6部  
（商品名：オルガチックスTC315、42%水溶液、  
松本製薬工業（株）製）
- ⑤PVA7%水溶液（水溶性樹脂）・・・28.0部  
（PVA124、（株）クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400）
- ⑥エマルゲン109P 10%水溶液・・・1.0部  
（花王（株）製、ノニオン系界面活性剤）
- ⑦ジェチレングリコールモノブチルエーテル・・・0.30部

【0115】

〔媒染剤溶液Bの組成〕

- ①イオン交換水・・・76部
- ②ポリアリルアミン（10%）水溶液・・・20部  
（PAA-10C、日東紡（株）製、重量平均分子量：15000）
- ③エマルゲン109P 10%水溶液・・・4部  
（花王（株）製、ノニオン系界面活性剤）

【0116】（実施例3）実施例2で用いた色材受容層 30×ット記録用シート（3）を作製した。  
用塗布液Bを下記組成の色材受容層用塗布液Cに変更し 【0117】

たこと以外、実施例2と同様にして本発明のインクジェ※

〔色材受容層塗布液Cの組成〕

- ①シリカ微粒子（無機顔料微粒子）・・・9.0部  
（BET法による比表面積：300m<sup>2</sup>/g、商品名：QS-30、  
（株）トクヤマ製）
- ②イオン交換水・・・58.95部
- ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド・・・0.75部  
（商品名：PAS-M-1、重量平均分子量：20000、  
日東紡（株）製、固形分濃度：60%）
- ④ジルコニル酢酸・・・2.0部  
（商品名：オルガチックスZB-115、30%水溶液、  
松本製薬工業（株）製）
- ⑤PVA7%水溶液（水溶性樹脂）・・・28.0部  
（PVA124、（株）クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400）
- ⑥エマルゲン109P 10%水溶液・・・1.0部  
（花王（株）製、ノニオン系界面活性剤）
- ⑦ジェチレングリコールモノブチルエーテル・・・0.30部

【0118】（実施例4）実施例2で用いた色材受容層 たこと以外、実施例2と同様にして本発明のインクジェ  
用塗布液Bを下記組成の色材受容層用塗布液Dに変更し 50 ット記録用シート（4）を作製した。

\*用塗布液Aを、架橋剤を含有する下記組成の色材受容層用塗布液Bに、架橋剤媒染剤混合溶液Aを下記組成の媒染剤溶液Bに変更したこと以外、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート（2）を作製した。

【0114】

【0119】

〔色材受容層塗布液Bの組成〕

- ①シリカ微粒子（無機顔料微粒子）・・・ 9.0部  
 （BET法による比表面積：300m<sup>2</sup>/g、商品名：QS-30、  
 （株）トクヤマ製）
- ②イオン交換水・・・55.95部
- ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド・・・ 0.75部  
 （商品名：PAS-M-1、重量平均分子量：20000、  
 日東紡（株）製、固形分濃度：60%）
- ④ジルコニル酢酸・・・ 5.0部  
 （商品名：オルガチックスZB-115、30%水溶液、  
 松本製薬工業（株）製）
- ⑤PVA7%水溶液（水溶性樹脂）・・・28.0部  
 （PVA124、（株）クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400）
- ⑥エマルゲン109P 10%水溶液・・・ 1.0部  
 （花王（株）製、ノニオン系界面活性剤）
- ⑦ジエチレングリコールモノブチルエーテル・・・ 0.30部

【0120】（実施例5）実施例2で用いた色材受容層 ※ット記録用シート（5）を作製した。  
 用塗布液Bを下記組成の色材受容層用塗布液Eに変更し 【0121】  
 たこと以外、実施例2と同様にして本発明のインクジェ※20

〔色材受容層塗布液Eの組成〕

- ①シリカ微粒子（無機顔料微粒子）・・・ 9.0部  
 （BET法による比表面積：300m<sup>2</sup>/g、商品名：QS-30、  
 （株）トクヤマ製）
- ②イオン交換水・・・44.25部
- ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド・・・ 0.75部  
 （商品名：PAS-M-1、重量平均分子量：20000、  
 日東紡（株）製、固形分濃度：60%）
- ④ジルコニル酢酸・・・16.7部  
 （商品名：オルガチックスZB-115、30%水溶液、  
 松本製薬工業（株）製）
- ⑤PVA7%水溶液（水溶性樹脂）・・・28.0部  
 （PVA124、（株）クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400）
- ⑥エマルゲン109P 10%水溶液・・・ 1.0部  
 （花王（株）製、ノニオン系界面活性剤）
- ⑦ジエチレングリコールモノブチルエーテル・・・ 0.30部

【0122】（実施例6）実施例2で用いた色材受容層 ※ット記録用シート（6）を作製した。  
 用塗布液Bを下記組成の色材受容層用塗布液Fに変更し 【0123】  
 たこと以外、実施例2と同様にして本発明のインクジェ※

〔色材受容層塗布液Fの組成〕

- ①シリカ微粒子（無機顔料微粒子）・・・ 9.0部  
 （BET法による比表面積：300m<sup>2</sup>/g、商品名：QS-30、  
 （株）トクヤマ製）
- ②イオン交換水・・・59.8部
- ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド・・・ 0.75部  
 （商品名：PAS-M-1、重量平均分子量：20000、  
 日東紡（株）製、固形分濃度：60%）
- ④ジルコニル酢酸・・・ 0.83部  
 （商品名：オルガチックスZB-115、30%水溶液、  
 松本製薬工業（株）製）

27

28

- ⑤PVA7%水溶液(水溶性樹脂) . . . 28.0部  
(PVA124、(株)クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400)  
⑥ホウ酸 . . . 0.35部  
⑦エマルゲン109P 10%水溶液 . . . 1.0部  
(花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)  
⑧ジェチレングリコールモノブチルエーテル . . . 0.30部

【0124】(実施例7)実施例2で用いた色材受容層 ※ット記録用シート(7)を作製した。  
用塗布液Bを下記組成の色材受容層用塗布液Gに変更し 【0125】  
たこと以外、実施例2と同様にして本発明のインクジェ※

〔色材受容層塗布液Gの組成〕

- ①シリカ微粒子(無機顔料微粒子) . . . 9.0部  
(BET法による比表面積:300m<sup>2</sup>/g、商品名:QS-30、  
(株)トクヤマ製)  
②イオン交換水 . . . 55.95部  
③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド . . . 0.75部  
(商品名:PAS-M-1、重量平均分子量:20000、  
日東紡(株)製、固形分濃度:60%)  
④ジルコニル酢酸 . . . 5.0部  
(商品名:オルガックスZB-115、30%水溶液、  
松本製薬工業(株)製)  
⑤アセトアセチル変性PVA7%水溶液(水溶性樹脂) . . . 28.0部  
(ゴーセファイマーZ-200H、日本合成化学製、  
ケン化度99%、重合度2400)  
⑥エマルゲン109P 10%水溶液 . . . 1.0部  
(花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)  
⑦ジェチレングリコールモノブチルエーテル . . . 0.30部

【0126】(比較例1)実施例2で用いた色材受容層 ※ト記録用シート(8)を作製した。  
用塗布液Bを下記組成の色材受容層用塗布液Hに変更し 【0127】  
たこと以外、実施例2と同様にして比較用インクジェ※

〔色材受容層塗布液Hの組成〕

- ①シリカ微粒子(無機顔料微粒子) . . . 9.0部  
(BET法による比表面積:130m<sup>2</sup>/g、  
商品名:アエロジル130、日本アエロジル(株)製)  
②イオン交換水 . . . 60.35部  
③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド . . . 0.75部  
(商品名:PAS-M-1、重量平均分子量:20000、  
日東紡(株)製、固形分濃度:60%)  
④ホウ酸 . . . 0.6部  
⑤PVA7%水溶液(水溶性樹脂) . . . 28.0部  
(PVA124、(株)クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400)  
⑥エマルゲン109P 10%水溶液 . . . 1.0部  
(花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)  
⑦ジェチレングリコールモノブチルエーテル . . . 0.30部

【0128】(比較例2)実施例1で用いた色材受容層 ★Cに変更したこと以外、実施例1と同様にして比較用イ  
用塗布液Aを下記組成の色材受容層用塗布液Iに、架橋 インクジェット記録用シート(9)を作製した。  
剤媒染剤混合溶液Aを下記組成の架橋剤媒染剤混合溶液★ 【0129】

〔色材受容層塗布液Iの組成〕

- ①シリカ微粒子(無機顔料微粒子) . . . 9.0部  
(BET法による比表面積:130m<sup>2</sup>/g、  
商品名:アエロジル130、日本アエロジル(株)製)



29

30

- ②イオン交換水 …… 60.95部  
 ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド …… 0.75部  
 (商品名: PAS-M-1、重量平均分子量: 20000、  
 日東紡(株)製、固形分濃度: 60%)  
 ④PVA 7%水溶液(水溶性樹脂) …… 28.0部  
 (PVA 124、(株)クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400)  
 ⑤エマルゲン109P 10%水溶液 …… 1.0部  
 (花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)  
 ⑥ジェチレングリコールモノブチルエーテル …… 0.30部

【0130】

10

〔架橋剤媒染剤混合溶液Cの組成〕

- ①ホウ酸 …… 3部  
 ②イオン交換水 …… 73部  
 ③ポリアリルアミン(10%)水溶液 …… 20部  
 (PAA-10C、日東紡(株)製、重量平均分子量: 15000)  
 ④エマルゲン109P 10%水溶液 …… 4部  
 (花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)

【0131】(比較例3)実施例1で用いた色材受容層 \*Cに変更したこと以外、実施例1と同様にして比較用イ  
 用塗布液Aを下記組成の色材受容層用塗布液Jに、架橋 …… ンクジェット記録用シート(10)を作製した。  
 剤媒染剤混合溶液Aを前記組成の架橋剤媒染剤混合溶液\*20 【0132】

〔色材受容層塗布液Jの組成〕

- ①シリカ微粒子(無機顔料微粒子) …… 9.0部  
 (BET法による比表面積:  $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、  
 商品名: アエロジル200、日本アエロジル(株)製)  
 ②イオン交換水 …… 60.95部  
 ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド …… 0.75部  
 (商品名: PAS-M-1、重量平均分子量: 20000、  
 日東紡(株)製、固形分濃度: 60%)  
 ④PVA 7%水溶液(水溶性樹脂) …… 28.0部  
 (PVA 124、(株)クラレ製、ケン化度98.5%、重合度2400)  
 ⑤エマルゲン109P 10%水溶液 …… 1.0部  
 (花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)  
 ⑦ジェチレングリコールモノブチルエーテル …… 0.30部

【0133】(比較例4)比較例2で用いた架橋剤媒染 …… ※ジェット記録用シート(11)を作製した。  
 剤混合溶液Cを下記組成の架橋剤媒染剤混合溶液Dに変 …… 【0134】  
 更した以外、比較例2と同様にして本発明のインク※

〔架橋剤媒染剤混合溶液Dの組成〕

- ①ホウ酸 …… 3部  
 ②イオン交換水 …… 88部  
 ③ジアリルモノメチルアンモニウムクロライド …… 5部  
 (商品名: PAS-M-1、重量平均分子量: 20000、  
 日東紡(株)製、固形分濃度: 60%)  
 ④エマルゲン109P 10%水溶液 …… 4部  
 (花王(株)製、ノニオン系界面活性剤)

【0135】<性能評価>前記より得た本発明のインク  
 ジェット記録用シート(1)~(7)、及び比較例のイ  
 ンクジェット記録用シート(8)~(11)のそれぞれ  
 について、以下の評価を行った。評価結果を下表1に  
 示す。

(光沢度) 印画前の記録シートの色材受容層の表面にお

ける60° 光沢度を、デジタル変角光沢度計(UGV-  
 50DP、スガ試験機(株)製)にて測定した。

【0136】(インク吸収速度)インクジェットプリン  
 タ(PM-770C、セイコーエプソン(株)製)を用  
 いて、各記録シートの色材受容層上にY(黄)、M(マ  
 ゼンタ)、C(シアン)、K(黒)、B(青)、G

（緑）及びR（赤）のベタ画像を印字し、その後（約10秒後）、該画像上に紙を接触押圧し、インクの紙への転写の程度により下記基準に従って評価した。

【基準】

AA：紙上へのインクの転写は認められなかった。

BB：紙上へのインクの一部転写が認められた。

【0137】（経時にじみ）各インクジェット記録用シート上に、インク吸収速度の測定と同じプリンターを用いてマゼンタインクとブラックインクとを隣り合わせにした格子状の線状パターン（ブラック線幅0.28mm）を印画した。印画後3時間放置した後、40℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に3日間保管し、ブラック部分の線幅を測定して経時にじみとして%表示した。尚、値が大きいかほど経時にじみはおおきい。

【0138】（カール（インカール））インクジェット

記録用シートをA6サイズに裁断し、10℃、相対湿度20%の環境下で平坦な試験板上に1時間放置し、インクジェット記録用シートの4角が試験板からあがっている高さをそれぞれ測定し、該高さの平均をカールの値とした。

【0139】（色材受容層のひび割れ）各インクジェット記録用シートの色材受容層の面状を目視で観察し、その表面でのひび割れの有無、及びその大きさを下記基準に従い評価した。

【基準】

○：ひび割れは全く認められず、良好であった。

△：長さ1～2mm程度のひび割れが認められた。

×：長さ3mm以上のひび割れが顕著に認められた。

【0140】

【表1】

色材受像層用塗布液										媒染剤溶液又は架橋剤媒染剤混合溶液					評 価			
PVA			シリカ	架橋剤		媒染剤		架橋剤		光沢度 (%)	インク 吸収性	経時 にじみ (%)	カール (mm)	外観 (ひび割れ)				
ケン化度 (%)	重合度	実性基	比重面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	化合物名	添加量 (質量部)	化合物名	添加量 (質量部)	化合物名	添加量 (質量部)									
実施例1	98.5	2400	なし	300	未添加	—	ポリアリル アミン	2	乳酸チタン	3	45	AA	140	5	○			
実施例2	98.5	2400	なし	300	乳化石タン	1.5	ポリアリル アミン	2	未添加	0	45	AA	134	4	○			
実施例3	98.5	2400	なし	300	ジルコニル酢酸	0.6	ポリアリル アミン	2	未添加	0	46	AA	120	5	○			
実施例4	98.5	2400	なし	300	ジルコニル酢酸	1.5	ポリアリル アミン	2	未添加	0	48	AA	109	3	○			
実施例5	98.5	2400	なし	300	ジルコニル酢酸	5	ポリアリル アミン	2	未添加	0	52	AA	105	2	○			
実施例6	98.6	2400	なし	300	ジルコニル酢酸 /ホウ酸	0.25/0.35	ポリアリル アミン	2	未添加	0	49	AA	141	7	○			
実施例7	99.0	1000	アセトアセ チル基	300	ジルコニル酢酸	1.5	ポリアリル アミン	2	未添加	0	46	AA	111	4	○			
比較例1	98.5	2400	なし	130	ホウ酸	0.6	ポリアリル アミン	2	未添加	0	31	BB	170	10	△			
比較例2	98.5	2400	なし	130	未添加	0	ポリアリル アミン	2	ホウ酸	3	26	BB	171	9	△			
比較例3	98.5	2400	なし	200	未添加	0	ポリアリル アミン	2	ホウ酸	3	35	AA	159	11	△			
比較例4	98.5	2400	なし	130	未添加	0	ジエチルモノホルムリン モノカルボネート	3	ホウ酸	3	—	—	—	—	×			

【0141】前記表1の結果は、架橋剤として周期律表4族元素化合物を含有する実施例1～7のインクジェット用記録シートは、高い光沢度及びインク吸収性を有し、経時にじみおよびカールが少なく、ひび割れ等の発生がなく強固であることを示している。一方、架橋剤としてホウ酸を含有する比較例1～4のインクジェット用記録シートは、前記実施例1～7のインクジェット用記録シートに比べ、十分な光沢性が得られず、インク吸収性が劣り、経時にじみおよびカールが多くなり、ひび割

れも発生した。

【0142】

【発明の効果】本発明によれば、記録面の高い光沢性を有し、インク吸収性に優れ高解像度で高濃度の画像が得られ、かつ印画後、高温高湿環境下に長時間保存された場合に経時にじみを生ずることなく安定に画像を保持でき、更にカールが少なくプリンター搬送性に優れたインクジェット記録用シートを提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC06  
2H086 BA01 BA15 BA19 BA31 BA33  
BA35 BA37 BA48